

АДИАБАТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ПРОЦЕССОВ В РАСТВОРАХ

В. Г. ЛЕВИЧ и Р. Р. ДОГОНАДЗЕ

Институт электрохимии, Академия наук СССР, Москва, СССР

Поступило в редакцию 28 марта 1960 г.

К семидесятилетию юбилею Академика Я. Гейровского.

Авторами изучен переход электрона между двумя ионами под влиянием поляризуемой среды. Вычислена вероятность перехода электрона и рассчитана константа скорости переноса заряда между ионами в растворе. Наконец, уделено внимание поглощению света анионами. Результаты сопоставлены с экспериментальными значениями энергии активации.

С точки зрения теоретического изучения элементарного акта окислительно-восстановительных реакций в растворах особый интерес представляют реакции электронного обмена между одноименно заряженными ионами. В качестве примера можно привести реакцию



которая хорошо изучена экспериментально. Одноименно заряженные ионы из-за сильного электростатического отталкивания не могут сближаться до непосредственного контакта. Переход электрона от одного иона к другому происходит через пленку раствора довольно значительной толщины. Это обстоятельство позволяет существенно упростить расчет вероятности электронного перехода.

Спектрофотометрические и потенциометрические опыты^{1,2} показали, что, наряду с прямыми реакциями типа (1) в растворе могут происходить и реакции с участием комплексов, образованных реагирующими катионами и присутствующими в растворе анионами, например,



В качестве другого примера электронных процессов в растворах можно указать на поглощение света одновалентными анионами, которые обладают полосами поглощения в ультрафиолетовой области. В настоящее время можно считать достоверно установленным, что

механизм процесса существенно электронный, т. е. что в результате поглощения света происходит изменение электронных термов, например, переход электрона от иона к раствору. Этот факт находит свое отражение в известной эмпирической формуле³ для положения полос поглощения галоидных ионов в водных растворах

$$h\nu = A + H_{\text{ion}} - 0,9 \text{ эв.}, \quad (5)$$

где A — энергия электронного сродства, а H_{ion} изменение энтальпии для процесса переноса иона из вакуума в идеальный раствор.

Очень интересным примером является также поглощение света металл-аммиачными растворами⁴. Жидкий аммиак довольно хорошо растворяет щелочные и щелочноземельные металлы. При этом атом металла диссоциирует на положительный ион и электрон. На основе теории полярона, развитой Пекаром⁵, Давыдов рассчитал спектры поглощения металл-аммиачных растворов, а Дейген⁷ рассмотрел проблему электропроводности.

Если сравнить скорость перезарядки ионов в газах со скоростью электронного обмена в системах типа (1) — (4), то оказывается, что перезарядка в газовой фазе протекает не только значительно быстрее чем в растворах, но, что менее тривиально, в растворах вовсе отсутствует явление резонансной перезарядки. Хорошо известно⁶, что перезарядка одинаковых ионов, отличающихся только валентным состоянием, в газовой фазе протекает гораздо быстрее, чем реакции между разными ионами⁸. В то же время реакция (1) в растворе протекает значительно медленнее, чем, например⁹, реакция (2). Совокупность всех перечисленных фактов указывает на то, что растворитель играет очень важную роль в реакциях электронного обмена. Об этом же говорит и наличие второго члена в правой части эмпирического уравнения (5) в случае поглощения света анионами в растворах.

Модель растворителя

Для описания растворителя мы будем пользоваться понятием удельной поляризации $P(r)$. Строго говоря, макроскопическое понятие поляризации приобретает смысл за пределами первой сольватной оболочки иона. При описании последней следовало бы учесть ее дискретное строение, особенно существенное при наличии химической связи иона с молекулами растворителя. Однако, при современном состоянии теории растворов учет дискретности сольватной оболочки не представляется возможным. В настоящей работе мы будем описывать среду с помощью непрерывной поляризации $P(r)$, что отвечает борновской модели растворителя.

В интересующих нас процессах важную роль играет нестационарность $P(r)$, которая обусловлена двумя факторами. С одной стороны, молекулы жидкости (растворителя) совершают перескоки от одного временного положения равновесия к другому. На основе диффузионных данных легко оценить¹⁰ время между перескоками, которое оказывается порядка 10^{-9} с. Это время весьма велико по сравнению с временами электронных переходов. Поэтому диффузионными смещениями молекул растворителя можно пренебречь.

Для развиваемой ниже теории существенную роль играет другой вид движения атомов — их колебания около положений временного равновесия. Строго говоря, колебания атомов в жидкости не имеют гармонического характера. Однако, только в гармоническом приближении проблема электронных процессов

приобретает вполне количественный характер и может быть решена квантовомеханическим способом.

Поляризация растворителя при наличии ионов и электрона может быть представлена в виде $P_0 + P_1$, где P_0 и P_1 — поляризации, создаваемые ионами и электроном соответственно. Поляризация P_0 имеет статический характер, т. е. связана с полем ионов согласно формуле электростатики диэлектриков.

Поляризацию P_1 в свою очередь можно разбить на электронную часть P_e и атомно-ориентационную часть P_i . Величина P_e , обусловленная поляризацией электронов в молекулах растворителя, характеризуется временем релаксации $\tau_e \sim 10^{-15}$ с. Время релаксации поляризации, связанной с изменением межатомных расстояний составляет $\sim 10^{-13}$ с., а характерное время ориентационной части порядка 10^{-11} с. Следовательно, можно считать, что P_e безинерционно следует за электронным переходом, в то время, как P_i изменяется при электронном переходе инерционно.

Представим гамильтониан системы — ион, электрон и растворитель в виде

$$H = H_e + H_s + V_{es}. \quad (6)$$

В часть гамильтониана H_e , включена кинетическая энергия электрона, энергия взаимодействия электрона с ионами и член, учитывающий воздействие на электрон поляризации P_0 , создаваемой в растворителе ионами.

В H_s содержится кинетическая и потенциальная энергия растворителя, связанная с поляризацией P_i , зависящей от времени. Наконец, V_{es} — потенциальная энергия электрона, связанная с вызываемой им поляризацией растворителя P_i . В гамильтониан не включены не зависящие от времени члены, представляющие энергию взаимодействия ионов между собой, энергия, связанная с постоянной частью поляризации P_0 , и собственная энергия поляризации P_e .

В дальнейшем мы будем опускать индекс i , понимая под P инерционную часть полной поляризации.

Для простоты сначала рассмотрим случай, когда отсутствует дисперсия частот колебаний (оптическая ветвь). В этом случае⁵

$$H_s = \frac{2\pi}{c} \int \left(P^2 + \frac{1}{\omega_0^2} \dot{P}^2 \right) d\tau. \quad (7)$$

Величина c является основным параметром теории и связана со статической диэлектрической постоянной ϵ_s и показателем преломления света $n = \sqrt{\epsilon_0}$ соотношением

$$c = 1/\epsilon_0 - 1/\epsilon_s, \quad (8)$$

где ϵ_0 — оптическая диэлектрическая постоянная.

Для получения квантового гамильтониана функции P и $\dot{P}$ следует разло-

жить в ряд Фурье

$$P = \sqrt{\left(\frac{c\hbar\omega_0}{4\pi V}\right)} \sum_k Q_k e^{ik\tau}, \quad Q_k = Q_{-k}^*; \quad (9)$$

$$\dot{P} = \sqrt{\left(\frac{c\hbar\omega_0^3}{4\pi V}\right)} \sum_k G_k e^{-ik\tau}, \quad G_k = G_{-k}^*,$$

где V — объем основной области периодичности P и $\dot{P}$ (предполагается, что в дальнейшем можно устремить объем V к бесконечности) и подставить в (7). Тогда имеем

$$H_s = \frac{1}{2} \sum_k \hbar\omega_0 (Q_k^* Q_k + G_k^* G_k). \quad (10)$$

Сила, действующая на электрон со стороны P может быть записана как

$$-\nabla_{\tau} V_{es} = e(-4\pi P),$$

или используя (9)

$$\nabla_{\tau} V_{es} = 4\pi e P = \sqrt{\left(\frac{4\pi e^2 c\hbar\omega_0}{V}\right)} \sum_k Q_k e^{ik\tau}.$$

Если V_{es} разложить в ряд Фурье и подставить в это выражение, то после сравнения коэффициентов при $e^{ik\tau}$ получается:

$$V_{es} = -i \sqrt{\left(\frac{4\pi e^2 c\hbar\omega_0}{V}\right)} \sum_k \frac{k}{k^2} Q_k e^{ik\tau}. \quad (11)$$

Из (11) видно, что электрон взаимодействует только с продольными волнами. Поэтому всюду ниже вместо вектора Q_k будем писать Q_k — его проекцию на k .

Из (10) легко получить гамильтониан как в координатном представлении, так и в представлении вторичного квантования, который особенно удобен при расчетах.

В последнем случае величинам Q_k и G_k следует сопоставить операторы согласно следующей замене

$$Q_k \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (a_k + a_{-k}^+), \quad (12)$$

$$G_k \rightarrow \frac{i}{\sqrt{2}} (a_k^+ - a_{-k}),$$

где a_k^+ и a_k являются операторами рождения и поглощения фононов, соответственно.

Для получения гамильтониана в координатном представлении от Q_k и G_k следует перейти к действительным величинам

$$q_k = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \begin{cases} i(Q_k - Q_k^*), & k_x > 0; \\ Q_k + Q_k^*, & k_x \leq 0; \end{cases} \quad g_k = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \begin{cases} i(G_k - G_k^*), & k_x > 0; \\ G_k + G_k^*, & k_x \leq 0, \end{cases} \quad (13)$$

после чего операторы координат и импульсов фононов можно ввести согласно замене

$$q_k \rightarrow q_k, \quad g_k \rightarrow -i \frac{\partial}{\partial q_k}. \quad (14)$$

Подставляя (13) в (10) и введя (14), получим для H_s выражение:

$$H_s(q) = \frac{1}{2} \sum_k \hbar \omega_0 \left(q_k^2 - \frac{\partial^2}{\partial q_k^2} \right). \quad (15)$$

С помощью (13) и (14) взаимодействие (11) можно записать как

$$V_{es} = -i \sqrt{\left(\frac{8\pi e^2 \hbar \omega_0}{V} \right)} \left(\sum_{k_x > 0} \frac{1}{k} q_k \sin k\tau + \sum_{k_x \leq 0} \frac{1}{k} q_k \cos k\tau \right) \equiv \sum_k V_k(\tau) q_k. \quad (16)$$

Рассмотренный выше случай $\omega_k \equiv \omega_0$ соответствует поляризации, являющейся плавной функцией координат. В противном случае необходимо учесть дисперсию частот (акустическая ветвь), для чего во всех формулах следует произвести замену $\omega_0 \rightarrow \omega_k$ и $c \rightarrow c_k$. В настоящей работе ω_k рассматриваются как эмпирические постоянные; физически эти частоты могут соответствовать внутримолекулярным колебаниям растворителя, например, колебаниям О—Н связи, Н—Н связи, водородной связи, а также колебаниям молекул растворителя как целого (крутильные колебания диполей). Относительно акустической ветви спектра частот мы будем предполагать только то, что она обрезается на некоторой максимальной частоте ω_D по аналогии с дебаевским спектром.

Адиабатическая теория возмущений

Собственные функции оператора (6) будем искать в адиабатическом приближении, причем за медленную подсистему выберем фотоны, а за быструю — электрон. Поскольку главной задачей настоящей работы является исследование реакции и электронного обмена, все конкретные расчеты будем приводить именно для этого случая. Как это будет видно из дальнейшего, развития теория легко может быть перенесена и на случай других электронных процессов в растворах.

Для интересующего нас случая

$$H_e(\tau) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_e^2 + U_1(\tau, R) + U_2(\tau, R) \equiv H_{e1} + U_2 \equiv H_{e2} + U_1, \quad (17)$$

где R — расстояние между реагирующими ионами, а U_1 — энергия взаимодействия электрона с первым ионом и статически поляризованным им растворителем (U_2 имеет аналогичный смысл). Волновые функции электрона для фиксиро-

рованных значений координат фононов можно определить из уравнений

$$[H_{e1}(\tau, R) + V_{es}(\tau, q)] \Psi_{\alpha}(\tau, q) = \varepsilon_{\alpha}(q) \Psi_{\alpha}(\tau, q), \quad (18)$$

$$[H_{e2}(\tau, R) + V_{e2}(\tau, q)] \varphi_{\beta}(\tau, q) = \varepsilon_{\beta}(q) \varphi_{\beta}(\tau, q). \quad (19)$$

Собственные функции гамильтониана (10) будем искать в виде

$$\Psi(\tau, q) = 2 \sum_{\alpha} \xi_{\alpha}(q) \psi_{\alpha}(\tau, q) = 2 \sum_{\beta} \eta_{\beta}(q) \varphi_{\beta}(\tau, q) = \sum_{\tau} \Phi_{\tau}(q) v_{\tau}(\tau, q), \quad (20)$$

где

$$\Phi_{\tau} = \begin{cases} \xi_{\alpha}, & \text{если } \tau = \alpha; \\ \eta_{\beta}, & \text{если } \tau = \beta; \end{cases} \quad v_{\tau} = \begin{cases} \psi_{\alpha}, & \text{если } \tau = \alpha; \\ \varphi_{\beta}, & \text{если } \tau = \beta. \end{cases} \quad (41)$$

Подставим (20) в точное волновое уравнение

$$H(\tau, q) \Psi(\tau, q) = E \Psi(\tau, q), \quad (22)$$

и умножим его слева на $v^*(\tau, q)$ и проведем интегрирование по τ .

В результате несложных преобразований получаем:

$$\{H_s(q) + \varepsilon_{\tau}(q) - E\} \Phi_{\tau}(q) = \sum_{\tau'} \{L_{\tau\tau'}(q) - \Delta_{\tau\tau'}(q)[H_s(q) + \varepsilon_{\tau'}(q) - E]\} \Phi_{\tau'}(q), \quad (23)$$

где введены обозначения

$$L_{\tau\tau'} = \int v_{\tau'}^* [v_{\tau}, H_s(q)] d\tau - \int v_{\tau'}^* U_{\tau} v_{\tau} d\tau \equiv L_{\tau\tau'}^{(1)} + L_{\tau\tau'}^{(2)}; \quad (24)$$

$$U_{\tau} = \begin{cases} U_1, & \tau = \alpha; \\ U_2, & \tau = \beta; \end{cases} \quad \varepsilon_{\tau} = \begin{cases} \varepsilon_{\alpha}, & \tau = \alpha; \\ \varepsilon_{\beta}, & \tau = \beta; \end{cases} \quad (25)$$

$$\Delta_{\tau\tau'} = \begin{cases} 0, & \tau \text{ и } \tau' = \alpha \text{ и } \alpha' \text{ или } \beta \text{ и } \beta'; \\ \int v_{\tau'}^* v_{\tau} d\tau, & \tau \text{ и } \tau' = \alpha \text{ и } \beta. \end{cases} \quad (26)$$

В приближении адиабатической теории возмущений оператор $L^{(1)}$, обычно называемый оператором неадиабатичности, мал.

$L^{(2)}$ представляет собой обменный интеграл, который при больших R также мал; по этой же причине мал и второй член в правой части (23). Поэтому к (23) можно применить обычные методы теории возмущений, рассматривая правую часть как малую величину. Волновые функции невозмущенного гамильтониана определяются из уравнения

$$[H_s(q) + \varepsilon_{\tau}(q)] \Phi_{\tau n}^0(q) = E_{\tau n}^0 \Phi_{\tau n}^0(q). \quad (27)$$

Как нетрудно убедиться, второй член в правой части (23) в первом приближении теории возмущений не будет приводить к переходам между разными электронными состояниями. Вероятность электронного перехода под действием возмущения $L^{(1)}$ была вычислена ранее¹¹. В той же работе был рассмотрен

случай, когда электронные переходы могли быть обусловлены вторым членом в разложении $V_{es}(\tau, q)$ по степеням q , т. е. членом пропорциональным q^2 , что в некотором смысле эквивалентно учету ангармоничности колебаний. В настоящей работе будет определена вероятность перехода под действием $L^{(2)}$. В виду того, что обменный интеграл растет с уменьшением R , ясно, что при не слишком больших R , $L^{(2)}$ может играть основную роль в электронных переходах. С другой стороны и физически более разумно рассматривать как возмущение член, учитывающий взаимодействие электрона с другим ионом. Хотя вероятности были вычислены для всех возможных возмущений, все же трудно оценить начиная с каких расстояний $L^{(2)}$ перестает быть основным.

В настоящей работе будем полагать, что при взаимодействии электрона с растворителем, атомы продолжают совершать гармонические колебания и частоты колебаний ω_k остаются неизменными. Но атомы растворителя будут колебаться около новых положений равновесия. Это означает, что $\varepsilon_\tau(q)$ нужно разлагать по степеням q с точностью до членов первого порядка малости:

$$\varepsilon_\tau(q) = \varepsilon_\tau(q_\tau^0) + \sum_k V_{k\tau}(q_k - q_{k\tau}^0). \quad (28)$$

$q_{k\tau}^0$ определяют равновесную конфигурацию растворителя, соответствующую состоянию электрона τ ; для определения $V_{k\tau}$ (18) или (19), нужно продифференцировать по q_k , умножить слева на v_τ^* и проинтегрировать по τ :

$$\int v_\tau^* V_k(\tau) v_\tau d\tau + \int v_\tau^* [H_{e\tau} + V_{es}] \frac{\partial v_\tau}{\partial q_k} d\tau = \frac{\partial \varepsilon_\tau}{\partial q_k} \delta_{\tau\tau'} + \varepsilon_{\tau'} \int v_\tau^* \frac{\partial v_{\tau'}}{\partial q_k} d\tau. \quad (29)$$

Если теперь воспользоваться эрмитовостью оператора $[H_{e\tau} + V_{es}]$ и положить $\tau = \tau'$, получим

$$\frac{\partial \varepsilon_\tau(q_\tau^0)}{\partial q_k} = \int v_\tau^*(\tau, q_\tau^0) V_k(\tau) v_\tau(\tau, q_\tau^0) d\tau \equiv V_{k\tau}. \quad (30)$$

Гамильтониан (27) после подстановки в него (28) принимает вид:

$$\frac{1}{2} \sum_k \hbar \omega_k \left[\left(q_k + \frac{V_{k\tau}}{\hbar \omega_k} \right)^2 - \frac{\partial^2}{\partial q_k^2} \right] = \frac{1}{2} \sum_k V_{k\tau} q_{k\tau}^0 + \varepsilon_\tau(q_\tau^0).$$

По определению при $q_k = q_{k\tau}^0$ потенциальная энергия растворителя имеет минимум, поэтому

$$q_{k\tau}^0 = - \frac{V_{k\tau}}{\hbar \omega_k} \quad (31)$$

и (27) можно переписать в виде:

$$\{H_s(q - q_\tau^0) + \varepsilon_\tau(q_\tau^0) + \frac{1}{2} \sum_k \hbar \omega_k q_{k\tau}^{02}\} \Phi_{\tau n}^0(q) = E_n^0 \Phi_{\tau n}^0(q),$$

или, вводя обозначение

$$\varepsilon_{\tau}(q_{\tau}^0) + \frac{1}{2} \sum_k \hbar \omega_k q_{k\tau}^{02} = J_{\tau}, \quad (32)$$

$$[H_s(q - q_{\tau}^0) + J_{\tau}] \Phi_{\tau n}^0(q) = E_{\tau n}^0 \Phi_{\tau n}^0(q). \quad (33)$$

С помощью (16), (30) и (31) легко показать, что

$$J_{\tau} = \varepsilon_{\tau}(q_{\tau}^0) + c/8\pi \int D_{\tau}^{02} d\tau, \quad (34)$$

причем

$$D_{\tau}^0 = \frac{4\pi}{c} P_{\tau}^0 = e \int |v_{\tau}(\tau', q_{\tau}^0)|^2 \frac{\tau - \tau'}{|\tau - \tau'|^3} d\tau'. \quad (35)$$

должна быть интерпретирована как индукция электростатического поля, созданного облаком заряда с плотностью $e|v_{\tau}|^2$.

Собственные функции и собственные значения оператора (33) легко найти воспользовавшись решением уравнения Шредингера для гармонического осциллятора:

$$E_{\tau n}^0 = J_{\tau} + \sum_k \hbar \omega_k (n_k + \frac{1}{2}), \quad (36)$$

$$\Phi_{\tau n}^0 = \prod_k e^{-\frac{1}{2}(q_k - q_{k\tau}^0)^2} H_{n_k}(q_k - q_{k\tau}^0),$$

где n_k квантовое число осциллятора, а H_{n_k} полином Чебышева-Эрмита степени n_k .

Вероятность перехода

В виду того, что спектр энергий конечных состояний квазидискретен, т. е. расстояния между уровнями ничтожно малы, можно использовать теорию квантовых переходов в непрерывный спектр. Вероятность перехода электрона от одного иона к другому в единицу времени выражается как

$$w_{12} = \frac{2\pi}{\hbar} A v_n \sum_{n'} |\langle \Phi_{\beta n'}^0 | L_{\beta\alpha}^{(2)} | \Phi_{\alpha n}^0 \rangle|^2 \delta(E_{\beta n'}^0 - E_{\alpha n}^0). \quad (37)$$

Индексы α и β соответствуют состояниям электрона у одного и у другого иона, соответственно; $A v_n$ означает статистическое усреднение по начальному состоянию фононов, кроме того, проводится суммирование по всем конечным состояниям n' с учетом закона сохранения энергии, что достигается введением δ -функции. Для удобства вычислений вместо δ -функции напомним ее Фурье-разложение и перепишем (37) в виде:

$$w_{12} = \frac{1}{\hbar^2} |L_{\beta\alpha}^{(2)}|^2 A v_n \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{n'} \langle \Phi_{\alpha n}^0 | e^{i/\hbar E_{\beta n'}^0 t} | \Phi_{\beta n'}^0 \rangle \langle \Phi_{\beta n'}^0 | e^{-i/\hbar E_{\alpha n}^0 t} | \Phi_{\alpha n}^0 \rangle dt =$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{\hbar^2} |L_{\beta\alpha}^{(2)}|^2 A v_n \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{n'} \langle \Phi_{\alpha n}^0 | e^{i/\hbar H_{s\beta} t} | \Phi_{\beta n'}^0 \rangle \langle \Phi_{\beta n'}^0 | e^{-i/\hbar H_{s\alpha} t} | \Phi_{\alpha n}^0 \rangle dt = \\
 &= \frac{1}{\hbar^2} |L_{\beta\alpha}^{(2)}|^2 A v_n \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \Phi_{\alpha n}^0 | e^{i/\hbar H_{s\beta} t} e^{-i/\hbar H_{s\alpha} t} | \Phi_{\alpha n}^0 \rangle dt. \quad (38)
 \end{aligned}$$

Введение здесь операторы $H_{s\alpha}$ и $H_{s\beta}$ совпадают с гамильтонианом (33) при $\tau = \alpha$ и $\tau = \beta$.

Матричный элемент, стоящий под интегралом, был вычислен методом Фейнмана¹² и после статистического усреднения для w_{12} получилось выражение

$$\begin{aligned}
 w_{12} = \frac{|L_{\beta\alpha}^{(2)}|^2}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \{ i/\hbar (J_\beta - J_\alpha) t + \frac{1}{2} \sum_k (q_{k\alpha}^0 - q_{k\beta}^0)^2 [i \sin \omega_k t - (2\bar{n}_k + \\
 + 1)(1 - \cos \omega_k t)] \} dt, \quad (39)
 \end{aligned}$$

где $\bar{n}_k$ — есть среднее число фононов с энергией $\hbar\omega_k$ при температуре T :

$$\bar{n}_k = [\exp(\hbar\omega_k/kT) - 1]^{-1}. \quad (40)$$

К сожалению, этот интеграл в общем виде вычислить не удастся. Количественное выражение для вероятности перехода w_{12} можно получить для случая отсутствия дисперсии частот. Введя обозначения

$$n = \frac{J_\beta - J_\alpha}{\hbar\omega_0}; \quad \Omega = \ln \sqrt{\left(\frac{\bar{n}_0 + 1}{\bar{n}_0} \right)}; \quad z = \sqrt{(\bar{n}_0(\bar{n}_0 + 1))} \sum_k (q_{k\alpha}^0 - q_{k\beta}^0)^2, \quad (41)$$

w_{12} при $\omega_k \equiv \omega_0$ можно переписать в виде

$$w_{12} = \frac{|L_{\beta\alpha}^{(2)}|^2 \exp[-(\bar{n}_0 + \frac{1}{2}) \sum_k (q_{k\alpha}^0 - q_{k\beta}^0)^2]}{\hbar^2 \omega_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[int + z \cos(t - i\Omega)] dt. \quad (42)$$

Полученный интеграл, как показал Лэкс¹³, можно связать с функцией Бесселя мнимого аргумента $I_n(z)$. Используя результат Лэкса, можно показать, что

$$w_{12} = \frac{2\pi |L_{\beta\alpha}^{(2)}|^2}{\hbar^2 \omega_0} \exp[-n\Omega - (\bar{n}_0 + \frac{1}{2}) \sum_k (q_{k\alpha}^0 - q_{k\beta}^0)^2] I_n(z). \quad (43)$$

Рассмотрим случай, представляющий особый физический интерес, а именно $n = 0$ и $z \gg 1$. Воспользовавшись асимптотическим выражением функции Бесселя¹⁴

$$I_0(z \gg 1) \simeq \frac{e^{z-1/8z}}{2\pi z}, \quad (44)$$

(43) перепишем в виде:

$$w_{12} = \left(\frac{8\pi^2}{\hbar^2 k T c \int (D_\alpha^0 - D_\beta^0)^2 d\tau} \right)^{\frac{1}{2}} |L_{\beta\alpha}^{(2)}|^2 \exp \left[- \frac{c/32\pi \int (D_\alpha^0 - D_\beta^0)^2 d\tau}{kT} \right];$$

$$\hbar\omega_0 \ll kT. \quad (45)$$

Как было показано в работе Кубо¹⁵, интегралы типа (39) могут быть вычислены приближенно при $kT \gg \hbar\omega_D$ (это приближение мы будем называть высокотемпературным). Не останавливаясь на деталях вычислений, приведем выражение для w_{12} в высокотемпературном приближении:

$$w_{12} = \left(\frac{8\pi^2}{\hbar^2 k T c \int (D_\alpha^0 - D_\beta^0)^2 d\tau} \right)^{\frac{1}{2}} |L_{\beta\alpha}^{(2)}|^2 \exp \left[- \frac{[J_\alpha - J_\beta + c/8\pi \int (D_\alpha^0 - D_\beta^0)^2 d\tau]^2}{c/2\pi \int (D_\beta^0 - D_\alpha^0)^2 d\tau} \cdot \frac{1}{kT} \right];$$

$$\hbar\omega_D \ll kT. \quad (46)$$

Вероятность обратного перехода w_{21} можно получить из (39), заменяя β на α . Если в (39) в интеграле сделать замену переменных $t = t' + i\hbar/2kT$, а в соответствующем интеграле для w_{12} перейти $k t' = -t + i\hbar/2kT$, сравнение полученных формул показывает, что в соответствии с требованиями статистической физики

$$w_{12} = w_{21} \exp \left(\frac{J_\alpha - J_\beta}{kT} \right). \quad (47)$$

Для физической интерпретации полученных результатов необходимо несколько подробнее рассмотреть изображенные на рис. 1 электронные термы для двух поляризационных состояний растворителя, которые соответствуют двум разным электронным состояниям (электрон находится у одного или у другого иона). Для простоты нарисованы одномерные кривые. На самом же деле, конечно, кривые должны изображать поверхности в пространстве $N + 1$ измерений, где N — число колебательных степеней свободы (в расчетах следует полагать что $N \rightarrow \infty$). Согласно (46) при высоких температурах w_{12} пропорциональна $e^{-\Delta E^*/kT}$, причем

$$\Delta E^* = \frac{[J_\beta - J_\alpha + c/8\pi \int (D_\alpha^0 - D_\beta^0)^2 d\tau]^2}{c/2\pi \int (D_\alpha^0 - D_\beta^0)^2 d\tau}. \quad (48)$$

С помощью простых преобразований нетрудно показать, что

$$\Delta E^* = U^* - J_\alpha, \quad (49)$$

где U^* — соответствует потенциальной энергии растворителя в точке пересечения термов q^* (рис. 1). Согласно теории абсолютных скоростей реакций величина ΔE^* может быть интерпретирована как энергия активации для рассматриваемого процесса.

В другом предельном случае, а именно, при низких температурах, выражение для w_{12} при отсутствии дисперсии частот упрощается, если использовать асимптотику $I_n(z)$ при $z \rightarrow 0$:

$$I_n(z) \simeq z^n / 2^n n! ; \quad z \rightarrow 0 . \quad (50)$$

После подстановки (50) в (43) w_{12} принимает вид:

$$w_{12} = \frac{2\pi |L_{\beta\alpha}^{(2)}|^2}{\hbar^2 \omega_0 \left(\frac{J_\beta - J_\alpha}{\hbar \omega_0} \right)!} \exp \left[-\frac{c}{8\pi \hbar \omega_0} \int (D_\alpha^0 - D_\beta^0)^2 d\tau \right] \cdot \left[\frac{c}{8\pi \hbar \omega_0} \int (D_\alpha^0 - D_\beta^0)^2 d\tau \right]^{\frac{J_\beta - J_\alpha}{\hbar \omega_0}} \cdot \exp \left(-\frac{J_\beta - J_\alpha}{kT} \right); \quad kT \ll \hbar \omega_0 . \quad (51)$$

Таким образом, вероятность перехода и при низких температурах приобретает активационную форму, причем, роль энергии активации теперь играет величина $(J_\beta - J_\alpha)$. Ход реакции можно представить качественно следующим образом. Из точки q_α^0 (рис. 1) растворитель флуктуационно переходит в q_t , после чего происходит „туннельный“ переход в конечное состояние q_β^0 .

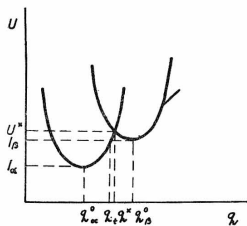


Рис. 1

Электронные термы для двух поляризационных состояний растворителя

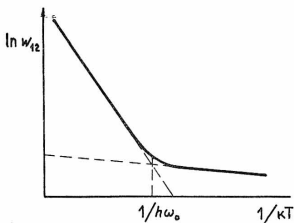


Рис. 2

Отклонение от аррениусовых кривых в сторону более медленного убывания $\ln w_{12}$ с ростом $1/kT$ в промежуточной области температур $kT \sim \hbar \omega$

В промежуточной области температур $kT \sim \hbar \omega$ имеет место отклонение от аррениусовых кривых в сторону более медленного убывания $\ln w_{12}$ с ростом $1/kT$ (рис. 2).

Линейная зависимость $\ln w_{12}$ от $1/kT$, которая получается в теории переходного состояния, является следствием применения равновесных формул статистической физики. Однако, как уже неоднократно^{16,17} указывалось, применение равновесных формул к рассматриваемому существенно неравновесному

процессу не является оправданным. Из сказанного очевидно, что областью применимости теории абсолютных скоростей является $\hbar\omega \gg \hbar\omega$.

Как показывают эксперименты, рассматриваемые реакции электронного обмена повидимому протекают согласно теории абсолютных скоростей, т. е. согласно высокотемпературному приближению. Этот факт может облегчить нахождение параметра $\omega \ll \hbar kT/\hbar$; в частности исключается возможность того, что ω соответствует частоте колебания О—Н связи, которая удовлетворяет обратному неравенству (т. е. это колебание при комнатной температуре не возбуждено). Впрочем следует указать, что эксперименты обычно проводились в довольно узком интервале температур (280—330°K), при которых общая формула для $\ln w_{12}$ может быть аппроксимирована достаточно хорошо линейной функцией от $1/kT$.

Расчет термодинамических величин

Кроме энергии активации ΔE^* необходимо знать и другие термодинамические величины, такие как свободная энергия активации ΔF^* и энтропия активации ΔS^* . Согласно известной формуле статистической физики имеем:

$$\Delta F^* = F^* - F_\alpha = -kT \ln z^*/z_\alpha, \quad (52)$$

где z^* и z_α — есть статистические суммы для активированного и начального состояния, соответственно. Поскольку найти z_α не представляет никакого труда, проблема состоит в вычислении z^* .

Потенциальную энергию системы в активированном состоянии можно найти из пересечения двух термов

$$\begin{cases} U_\alpha(q) = J_\alpha + \frac{1}{2} \sum_k \hbar \omega_k (q_k - q_{k\alpha}^0)^2, \\ U_\beta(q) = J_\beta + \frac{1}{2} \sum_k \hbar \omega_k (q_k - q_{k\beta}^0)^2. \end{cases} \quad (53)$$

Как отмечалось выше, активационными величинами можно пользоваться только при высоких температурах, поэтому статистические суммы следует вычислять в квазиклассическом приближении, т. е. когда

$$Z = \int \exp \left[-\frac{E(P, Q)}{kT} \right] \frac{\Pi dP dQ}{h^N}. \quad (54)$$

При расчете z_α энергию системы следует записать в виде

$$E_\alpha = \frac{1}{2} \sum \{P_k^2 + \omega_k^2 Q_{k\alpha}^2\} + J_\alpha; \quad Q_{k\alpha} = \sqrt{\left(\frac{\hbar}{\omega_k}\right)} (q_k - q_{k\alpha}^0). \quad (55)$$

Искомое отношение статистических сумм определяется согласно (54) из выражения

$$\frac{z^*}{z_\alpha} = \frac{\left(\frac{1}{\hbar}\right)^{N-1} \int_{S^*} \dots \int e^{-\frac{E\alpha}{\hbar T}} dS^* \prod_k^{N-1} dP_k}{\left(\frac{1}{\hbar}\right)^N \int \dots \int e^{-\frac{E\alpha}{\hbar T}} \prod_k^N dP_k dQ_{k\alpha}}. \quad (56)$$

Поверхность интегрирования в числителе S^* согласно (53) представляет собой плоскость в N -мерном пространстве

$$S^* \rightarrow \sum \omega_k^2 Q_{k\alpha}^0 Q_{k\alpha} = J_\beta - J_\alpha + \frac{1}{2} \sum_k \omega_k^2 Q_{k\alpha}^{02}; \quad Q_{k\alpha}^0 = \sqrt{\left(\frac{\hbar}{\omega_k}\right)} (q_{k\beta}^0 - q_{k\alpha}^0). \quad (57)$$

Проинтегрировав выражение в числителе по импульсам, а выражение в знаменателе по всему фазовому объему, получаем

$$\frac{z^*}{z_\alpha} = \sqrt{\left(\frac{2\pi\hbar^2}{\hbar T}\right)} \exp\left(\frac{J_\alpha}{\hbar T}\right) \left(\prod_k^N \sqrt{\left(\frac{\omega_k^2}{2\pi\hbar T}\right)}\right) \int_{S^*}^{N-1} \dots \int \exp\left(-\frac{J_\alpha + \frac{1}{2} \sum_k \omega_k^2 Q_{k\alpha}^2}{\hbar T}\right) dS^*. \quad (58)$$

Для вычисления этого интеграла нужно произвести некоторую замену под интегралом, которая сводится к растяжению ($\omega_k Q_{k\alpha} = t_k$) и такому повороту $N - 1$ -мерного пространства, чтобы точка $Q_{k\alpha}^0$ оказалась на одной из новых осей. После такого преобразования искомый интеграл можно привести к произведению интегралов Гаусса.

В результате получается следующая формула:

$$\begin{aligned} \frac{z^*}{z_\alpha} &= \exp\left(-\frac{\Delta F^*}{\hbar T}\right) = \frac{\hbar}{\hbar T} \left[\frac{\sum_k \omega_k^3 (q_{k\alpha}^0 - q_{k\beta}^0)^2}{\sum_k \omega_k (q_{k\alpha}^0 - q_{k\beta}^0)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\Delta E^*}{\hbar T}\right) \equiv \\ &\equiv \exp\left(-\frac{\Delta E^* - T\Delta S^*}{\hbar T}\right), \end{aligned} \quad (59)$$

где мы ввели обозначение

$$\Delta S^* = k \ln \left[\frac{\hbar^2 \sum_k \omega_k^3 (q_{k\alpha}^0 - q_{k\beta}^0)^2}{(\hbar T)^2 \sum_k \omega_k (q_{k\alpha}^0 - q_{k\beta}^0)^2} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (60)$$

Выражение для ΔS^* , которое должно быть интерпретировано как энтропия активации, принимает особенно простой вид при отсутствии дисперсии частот

$$\Delta S^* = -k \ln kT/\hbar\omega_0. \quad (61)$$

Учитывая, что все формулы, выведенные в этом параграфе, справедливы только при $kT \gg \hbar\omega_0$, из (61) вытекает, что

$$\Delta S^* < 0. \quad (62)$$

Константа скорости реакции

Чтобы связать w_{12} с константой скорости реакции, необходимо вывести кинетическое уравнение реакции. Для простоты рассмотрим реакцию (I); однако, как это будет видно из расчета аналогичные результаты могут быть получены и для любых реакций электронного обмена.

Обозначим концентрации Fe^{2+} , Fe^{*2+} , Fe^{3+} , Fe^{*3+} через c_2 , c_2^* , c_3 , c_3^* , соответственно.

Число ионов Fe^{*2+} , которое образуется в единице объема за время dt , можно записать в виде

$$dc_2^* = (c_2\rho - c_2^*\rho^*) dt, \quad (63)$$

где ρ вероятность того, что данный ион Fe^{2+} перейдет в Fe^{3+} в единицу времени, ρ^* имеет аналогичный смысл. Поскольку число ионов Fe^{*3+} в элементе объема dv , расположенном на расстоянии R от Fe^{2+} , равняется $c_3^* \exp(-\psi(R)/kT) dv$, а вероятность перехода электрона в единицу времени есть w_{12} , ρ можно представить в виде:

$$\rho = \int w_{12}(R) c_3^* \exp(-\psi(R)/kT) dv \equiv k_{12}c_3^*, \quad (64)$$

где $\psi(R)$ есть энергия взаимодействия ионов Fe^{2+} и Fe^{*3+} , находящихся на расстоянии R .

Аналогично для ρ^* имеем

$$\rho^* = \int w_{12}(R) c_3 \exp(-\psi(R)/kT) dv \equiv k_{21}C_3 = k_{12}c_3. \quad (65)$$

После подстановки (64) и (65) в (63), получаем искомое уравнение

$$dc_2^*/dt = k_{12}(c_2c_3^* - c_2^*c_3). \quad (66)$$

Напишем решение этого уравнения при следующем начальном условии

$$c_2 = c_{20}, \quad c_3^* = c_{30}^*, \quad c_2^* = c_3 = 0 \quad \text{при} \quad t = 0. \quad (67)$$

Легко видеть, что в любой момент времени имеют место следующие соотношения

$$c_3 = c_2^*; \quad c_2 + c_2^* = c_{20}; \quad c_3 + c_3^* = c_{30}^*. \quad (68)$$

Следовательно, (66) можно переписать как

$$dc_2^*/dt = k_{12}[(c_{20} - c_2^*)(c_{30}^* - c_2^*)] - k_{12}c_2^{*2} = -k_{12}(c_{20} + c_{30}^*)c_2^* + k_{12}c_{20}c_{30}^* \quad (69)$$

Решение этого уравнения с начальным условием (67) имеет вид

$$\ln\left(1 - \frac{c_{20} + c_{30}^*}{c_{20} \cdot c_{30}^*} c_2^*\right) = -k_{12}(c_{20} + c_{30}^*)t. \quad (70)$$

При $t \rightarrow \infty$, как видно из (70)

$$c_2^* \rightarrow \frac{c_{20} \cdot c_{30}^*}{c_{20} + c_{30}^*} \equiv c_{2\infty}^*, \quad (71)$$

поэтому (70) можно переписать в виде

$$\ln(1 - c_2^*/c_{2\infty}^*) = -k_{12}(c_{20} + c_{30}^*)t. \quad (72)$$

Формула (72), как известно, впервые была получена Мак-Кеем¹⁸.

Величина k_{12} , которая была определена в (64) есть константа скорости реакции, определяемая на опыте. При малых концентрациях в качестве $\psi(R)$ можно использовать дебаевский потенциал

$$\psi(R) = 3 \cdot 2e^2 e^{-\kappa R} / \epsilon_s R, \quad (73)$$

где κ обратная дебаевская длина. Однако, из физических соображений ясно, что $1/\kappa$ много больше, чем расстояние, на котором убывает $w_{12}(R)$ и экспоненту в (73) можно заменить единицей, т. е. считать, что $\psi(R)$ выражается формулой

$$\psi(R) = 6e^2 / \epsilon_s R. \quad (74)$$

Таким образом

$$k_{12} = 4\pi \int_0^\infty w_{12}(R) \exp(-6e^2 / \epsilon_s R kT) R^2 dR, \quad (75)$$

или, подставляя значение w_{12} из (45) с учетом (48) и (59) получаем

$$k_{12} = \frac{kT}{h} \int_0^\infty \left(\frac{512\pi^6}{\hbar^2 \omega_2^2 kT c \int (D_\alpha^0 - D_\beta^0)^2 dv} \right)^{\frac{1}{2}} |L_{\beta\alpha}^{(2)}|^2 \exp\left(-\frac{\Delta F^* + 6e^2 / \epsilon_s R}{kT}\right) R^2 dR. \quad (76)$$

Чтобы полученное выражение для k_{12} сравнить с известной формулой теории абсолютных скоростей реакций

$$k_{12} = \frac{kT}{h} \kappa \exp(-\Delta F^\ddagger / kT), \quad (77)$$

мы воспользуемся интегральной теоремой с средним. Множитель $R^2 e^{-\frac{6e^2}{\epsilon_s R kT}}$ резко убывает с уменьшением R и растет как R^2 при росте R , остальная же часть подинтегрального выражения резко падает с уменьшением R . Подинтегральная функция достигает максимума при некотором $R = \bar{R}$ и имеет довольно малую ширину $\delta \bar{R}$.

Подинтегральную функцию можно вынести за знак интегрирования в точке $\bar{R}$ и домножить на $\delta \bar{R}$, в результате чего мы получим выражение в точности совпадающее с (77), причем

$$\Delta F^\ddagger = \Delta F^*(\bar{R}) + \frac{6e^2}{\epsilon_s \bar{R}}, \quad (78)$$

а трансмиссионный коэффициент выражается формулой

$$\kappa = \left(\frac{512\pi^6}{\hbar^2 \omega_0^2 k T c \int [D_\alpha^0(\bar{R}) - D_\beta^0(\bar{R})] d\nu} \right)^{\frac{1}{2}} |L_{\beta\alpha}^{(2)}|^2 \bar{R}^2 \delta \bar{R}. \quad (79)$$

Для сравнения с опытом следует пользоваться выражением (78) для свободной энергии активации и выражением (80) для энергий активации:

$$\Delta E^\# = \Delta E^*(\bar{R}) + \frac{6e^2}{\epsilon_s \bar{R}} = \frac{c}{32\pi} \int [D_\alpha^0(\bar{R}) - D_\beta^0(\bar{R})]^2 d\nu + \frac{6e^2}{\epsilon_s \bar{R}}. \quad (80)$$

Зная волновую функцию $3d$ -электрона иона Fe^{2+} , находящегося в воде, можно было бы вычислить интеграл, входящий в (80) и тем самым определить $\Delta E^\#$ как функцию от $\bar{R}$. Однако, для оценки величины $\Delta E^\#$ мы можем воспользоваться моделью жестких проводящих сфер, предложенной Маркусом¹⁹:

$$D_\alpha^0 = \begin{cases} 0, & \tau < a; \\ \frac{e\tau}{\tau^3}, & \tau \geq a; \end{cases} \quad D_\beta^0 = \begin{cases} 0, & |\tau - \bar{R}| < a; \\ \frac{e(\tau - \bar{R})}{|\tau - \bar{R}|^3}, & |\tau - \bar{R}| \geq a, \end{cases} \quad (81)$$

где a — радиус сферы. В этом случае:

$$\Delta E^\# = \frac{6e^2}{\epsilon_s \bar{R}} + \frac{ce^2}{4} \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{\bar{R}} \right). \quad (82)$$

Для определения $\bar{R}$ без привлечения экспериментальных данных необходимо более детально исследовать интеграл (76). Одновременно мы укажем способ, каким можно оценить величину k_{12} , если в качестве волновых функций электронов взять слейтеровские функции. Рассматривая в качестве примера реакцию (I), запишем волновую функцию электрона в виде:

$$\psi_\alpha(\tau) = \phi_\beta(\tau + R) = \psi_{3dz_2} = \alpha^3/3 \sqrt{(2\pi/\pi)} \tau^2 e^{-\alpha\tau} \cos^2 \Theta, \quad (83)$$

Параметр α согласно методу Слейтера равняется (для $3d$ -электрона Fe^{2+})

$$\alpha = \frac{z_{\text{эфф}}}{\hbar_{\text{эфф}} a_0 \epsilon_s} = \frac{6,25}{3a_0 \epsilon_s}. \quad (84)$$

Следуя принятому в теории полупроводников методу, вместо боровского радиуса a_0 мы ввели величину в ϵ_s раз большую для учета растворителя. Выбор угловой части волновой функции (83) обусловлен тем, что именно ψ_{3dz_2} , функции дают наибольшее перекрытие. Для упрощения расчетов функциями (83) будем пользоваться только для определения обменного интеграла $L_{\beta\alpha}^{(2)}$ в остальных же величинах будем принимать, что справедливо допущение (81).

Выберем в качестве $U_2(\tau, R)$ выражение

$$U_2(\tau, R) = \frac{3e^2}{\varepsilon_s |\tau - R|}. \quad (85)$$

После простых, но длинных вычислений (интеграл следует брать в эллиптических координатах) была получена формула:

$$\begin{aligned} L_{\beta\alpha}^{(2)} &= \frac{\alpha e^2 e^{-\alpha R}}{24\varepsilon_s} \left(48 + 48\alpha R + 20\alpha^2 R^2 + 4\alpha^3 R^3 + \alpha^4 R^4 + \frac{11}{15}\alpha^5 R^5 \right) \equiv \\ &\equiv P_5(R) \exp(-\alpha R). \end{aligned} \quad (86)$$

Т. к. корень, стоящий под интегралом в (76) меняется очень медленно, его можно вынести за знак интегрирования и k_{12} записать в виде:

$$k_{12} = \frac{4\pi}{\hbar c} \sqrt{\left(\frac{\pi a}{c k T} \right)} \exp(-ce^2/4a k T) \int_0^\infty P_{12}(R) \exp \left[-2\alpha R - \left(\frac{6}{\varepsilon_s} - \frac{c}{4} \right) \frac{e^2}{k T R} \right] dR, \quad (87)$$

где для полинома 12-ой степени $R^2 P_5^2(R)$ введено обозначение $P_{12}(R)$. Если считать, что ε_s не зависит от R , интеграл в (87) может быть вычислен точно. Действительно, обозначив $(6/\varepsilon_s - \frac{1}{4}c) e^2/kTR$ через γ можно представить искомый интеграл в виде суммы $\sum_{n=2}^{12} A_n I_n$, где¹⁴

$$\begin{aligned} I_n &= \int_0^\infty R^n \exp(-2\alpha R - \gamma/R) dR = (2\alpha)^{n-1} \int_0^\infty \exp(-t - 8\alpha\gamma/4t) t^{-1-(n-1)} dt = \\ &= 2(2\alpha)^{n-1} (2\alpha\gamma)^{n+1/2} K_{n+1}(\sqrt{8\alpha\gamma}). \end{aligned} \quad (88)$$

Таким образом интеграл (85) выражается через функцию Макдональда. Как видно из (88) такой расчет справедлив для электронного обмена между изотопами с зарядами z и $z+1$ лишь при условии, что $\gamma > 0$, т. к. α всегда положительно.

Это означает, что

$$\frac{z(z+1)}{\varepsilon_s} - \frac{c}{4} > 0,$$

или после простых преобразований

$$\varepsilon_s < \varepsilon_0(2z+1)^2. \quad (89)$$

Приведенный расчет является достаточно строгим, если подинтегральное выражение в (87) достигает максимума при таком R_M , когда ε_s можно считать уже независимой от R . R_M можно оценить приравняв нулю производную от

показателя экспоненты в (87), считая ε_s независимой от R :

$$-2\alpha + \gamma/R_M^{02} = 0, \quad R_M^0 = \gamma/2\alpha. \quad (90)$$

Однако, в виду наличия $P_{12}(R)$ под интегралом, R_M будет несколько больше R_M^0 .

Для реакции (I) условие (89) требует, чтобы $\varepsilon_s < 45$. К сожалению, зависимость ε_s от R трудно исследовать теоретически. Однако, данные Лейдлера²⁰ показывают, что $\varepsilon_s < 45$ при $R < 5 \text{ \AA}$. Отсюда следует, что наиболее вероятное расстояние, при котором происходит электронный переход в реакции (I) оказывается меньше $5 \text{ \AA}$. При рассмотрении реакций обмена между ионами с зарядами 3 и 4 условие (89) выполняется автоматически, а условие (90) можно записать как

$$R_M^0 = 13,9 \sqrt{\left(\frac{n_{\text{эфф}}}{z_{\text{эфф}}}\right)} \text{ \AA}. \quad (91)$$

Поэтому можно ожидать, что R_M достаточно велико, что позволяет не учитывать зависимость ε_s от R . Например, для реакции электронного обмена в системе $\text{Ce}^{3+} - \text{Ce}^{4+}$ R_M^0 оказывается порядка $8,2 \text{ \AA}$ ($n_{\text{эфф}} = 4$, $z_{\text{эфф}} = 11,4$), т. е. развитую выше схему для вычисления k_{12} можно использовать с хорошей степенью точности.

Поглощение света анионами

Использованная выше адиабатическая теория возмущений может быть применена не только к реакциям электронного обмена типа (I)–(4), но и к другим электронным процессам в растворах. Ниже мы вкратце изложим результаты, полученные для поглощения света F — центрами в полупроводниках, имея в виду, что полученные там формулы полностью могут быть перенесены на случай поглощения света галлоидными ионами.

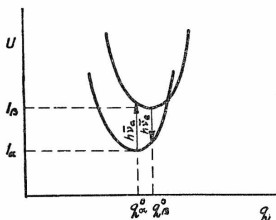


Рис. 3

Термы, соответствующие двум разным электронным состояниям

На рис. 3 изображены термы, соответствующие двум разным электронным состояниям: U_α и U_β суть потенциальные энергии растворителя в состояниях, когда электрон находится у галлоидного атома и в полярном состоянии (под поляроном, как обычно, будем подразумевать электрон, находящийся в поляризационной яме, созданной самим электроном). В согласии с обычной тео-

рией молекулярных спектров расчет показал (см., например, работу Лэкса¹³), что среднее значение поглощаемой (или испускаемой) энергии света $\hbar \bar{\nu}_a$ (или $\hbar \bar{\nu}_e$) равняется расстоянию между термами при поляризации, соответствующей q_α^0 (или q_β^0):

$$\hbar \bar{\nu}_a = J_\beta - J_\alpha + \frac{c}{8\pi} \int (D_\beta^0 - D_\alpha^0)^2 d\tau, \quad (92)$$

$$\hbar \bar{\nu}_e = J_\beta - J_\alpha - \frac{c}{8\pi} \int (D_\beta^0 - D_\alpha^0)^2 d\tau. \quad (93)$$

С помощью (34) можно записать (92) в виде:

$$\hbar \bar{\nu}_a = \varepsilon_\beta(q_\beta^0) - \varepsilon_\alpha(q_\alpha^0) + \frac{c}{4\pi} \int D_\beta^0(D_\beta^0 - D_\alpha^0) d\tau.$$

Однако, согласно (30) и (31)

$$\varepsilon_\beta(q_\beta^0) = \varepsilon_\beta(q_\alpha^0) - \frac{c}{4\pi} \int D_\beta^0(D_\beta^0 - D_\alpha^0) d\tau.$$

Окончательно получаем

$$\hbar \nu_a = \varepsilon_\beta(q_\alpha^0) - \varepsilon_\alpha(q_\alpha^0). \quad (94)$$

Физически (94) означает, что для нахождения $\hbar \bar{\nu}_a$ следует найти основной и первый возбужденный уровень электрона при фиксированной начальной поляризации, определяемой координатами q_α^0 . Разность этих энергий дает среднюю энергию света, поглощаемую ионом галлоида. Этот результат находится в согласии с моделью, принятой Франком и Плацманом³. Однако, эти авторы при вычислении $\hbar \bar{\nu}_a$ полагали, что энергия электронной поляризации P_e меняется при электронном переходе. Если встать на такую точку зрения, то все выводы настоящей работы должны быть отвергнуты, т. к. мы предполагали, что P_e безинерционно следует за электронным переходом. С другой стороны, в указанной работе существенно использовался параметр s (см. (8) настоящей работы), который теряет смысл, если только полную поляризацию нельзя разбить на инерционную и безинерционную части.

В заключение укажем, что в работе Лэкса¹³ была получена также формула для ширины полосы поглощения:

$$\sqrt{((\hbar \nu)^2 - (\hbar \bar{\nu})^2)} = \left[\hbar \omega_0 \left(ct \hbar \frac{\hbar \omega_0}{2kT} \right) \frac{c}{8\pi} \int (D_\alpha^0 - D_\beta^0)^2 d\tau \right]^{\frac{1}{2}}.$$

При высоких температурах ($kT \gg \hbar \omega_0$) эта формула принимает вид:

$$\sqrt{((\hbar \nu)^2 - (\hbar \bar{\nu})^2)} = \left[kT \frac{c}{4\pi} \int (D_\alpha^0 - D_\beta^0)^2 d\tau \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (95)$$

Температурная зависимость $h\bar{\nu}_\alpha$ обусловлена только тем, что q_α^0 зависит через ϵ от ϵ_{st} , т. е. от температуры. Ширина полосы согласно (95) зависит от температуры как $T^{\frac{1}{2}}$. Отвлекаясь от зависимости $\epsilon(T)$ при изменении температуры от 10°C до 50°C ширина полосы увеличивается, как это можно вычислить из (95), на 7%, что довольно хорошо согласуется с экспериментальной величиной 5%²¹. Некоторое завышение вычисленной величины можно приписать зависимости ϵ от T .

Обсуждение результатов

В настоящее время имеется целый ряд работ, посвященных расчету константы скорости реакций электронного обмена в растворах. Основываясь на теории абсолютных скоростей реакций, авторы этих работ представляют вероятность перехода w_{12} в виде произведения

$$w_{12} = w_s \cdot w_e, \quad (96)$$

где w_s — вероятность образования активированного комплекса, а w_e — вероятность электронного перехода в активированном состоянии.

Если в одних работах^{22,23} вычисляется величина w_e а w_s рассматривается как величина эмпирическая, то в других¹⁹, напротив, ограничиваются вычислением вероятности w_s .

Наиболее интересной и близкой к теории, развитой здесь, нам представляется работа Маркуса, который вычислил свободную энергию активации чисто термодинамическим путем. Для того, чтобы указать количественный критерий применимости формул Маркуса, проведем следующие рассуждения. Обозначим время жизни активированного комплекса через $\tau^* = 2\pi/\omega_0$, а через $\nu_e(R)$ — частоту электронного обмена между ионами, находящимися на расстоянии R друг от друга. Если R таково, что $\nu_e(R) \tau^* \gg 1$, т. е. $2\pi\nu_e(R) \gg \omega_0$, то можно считать, что $w_e \approx 1$. В частности для „резонансной перезарядки“ (реакции типа (I)) $w_e = \frac{1}{2}$. Критическое расстояние R_c определяется из условия

$$2\pi\nu_e(R_c) = \omega_0. \quad (97)$$

Величину $\nu_e(R)$ можно оценить точно также, как это делалось в работе Либби²⁴, видоизменив волновую функцию электрона для учета наличия диэлектрической среды (можно использовать также волновую функцию типа (83)). Необходимость такого рода оценки обусловлена тем, что при расчете удельной константы скорости реакции k_{12} заранее нельзя указать расстояния R , которые будут играть значительную роль в электронных переходах. Расхождения развиваемой теории с выводами Маркуса связаны с одной стороны с неправильным как нам представляется расчетом энтропии активации и, с другой стороны, с тем фактом, что в указанной работе вероятность перехода рассматривалась при фиксированном межйонном расстоянии. На неправильность такого рас-

смотрения в частности указал Лейдлер²⁰, который произвел усреднение вероятности перехода по R . Интересно отметить, что выражение свободной энергии активации для реакций „резонансной перезарядки“, полученное Маркусом, совпадает с энергией активации, полученной в настоящей работе (82). Т. к. Маркус для реакции (I) получил величину $\Delta F^\ddagger = 9,8_{\text{моль}}^{\text{ккал}}$, то по нашей теории получится, что $\Delta E^\ddagger = 9,8_{\text{моль}}^{\text{ккал}}$ в очень хорошем согласии с опытными данными ($\Delta E_{\text{эксп}}^\ddagger = 9,9_{\text{моль}}^{\text{ккал}}$).

Энергия активации для разных реакций, как видно из рис. 1, характеризуются разностью $J_\beta - J_\alpha$. Если считать, что $\varepsilon_\alpha(q_\alpha^0) \simeq \varepsilon_\beta(q_\beta)$, получим

$$J_\beta - J_\alpha \simeq \frac{c}{8\pi} \int D_\beta^{02} dv - \frac{c}{8\pi} \int D_\alpha^{02} dv. \quad (98)$$

Отсюда следует, что энергия активации должна расти при увеличении разности энергий гидратации конечного и начального состояний, что хорошо известно из опыта.

Из развитой в настоящей работе теории вытекает, что от увеличения массы атомов растворителя энергия активации может только возрасти, что согласуется с опытами, в которых растворителем служила тяжелая вода вместо обычной^{25,26}.

В заключение необходимо отметить, что принятый в настоящей работе электронный механизм окислительно-восстановительных реакций, не является единственно возможным. Иные механизмы, как например, реакции с переносом протона, ждут теоретического рассмотрения.

Литература

1. Laurence G. S.: Trans. Faraday Soc. 53, 1326 (1957).
2. Cohen D., Sullivan J. C., Hindman J. C.: J. Am. Chem. Soc. 76, 352 (1954).
3. Platzman R., Franck J.: Z. Physik 138, 411 (1954).
4. Gibson G. E., Argo W.: Phys. Revs 7, 33 (1916); J. Am. Chem. Soc. 40, 1327 (1918).
5. Пекар С. И.: *Исследования по электронной теории кристаллов*. Москва 1951.
6. Давыдов А. С.: ЖЭТФ 18, 913 (1948).
7. Дейген М. Ф.: Труды Института физики АН УССР, 5, 119 (1954).
8. Мотт Н., Мессис Г.: *Теория атомных столкновений*. Москва 1951.
9. Hudis J., Wahl A. C.: J. Am. Chem. Soc. 75, 4153 (1953).
10. Френкель Я. И.: *Введение в теорию металлов*. Москва 1948.
11. Левич В. Г., Догонадзе Р. Р.: ДАН 124, 123 (1959).
12. Feynman R. P.: Phys. Revs 84, 108 (1951).
13. Lax M.: J. Chem. Phys. 20, 1752 (1952).
14. Уитткер Е., Ватсон Г.: *Курс современного анализа*. Москва 1933.
15. Kubo R., Toyozawa Y.: Progr. Theor. Phys. 13, 160 (1955).
16. Фаулер Р., Гуттенгейм Э.: *Статистическая термодинамика*, Москва 1949.
17. Глессстон С., Лейдлер К., Эйринг Г.: *Теория абсолютных скоростей химических реакций*. Москва 1948.
18. McKay H. A. C.: Nature 142, 997 (1938).
19. Marcus R. A.: J. Chem. Phys. 24, 966 (1956); 26, 867 (1957).

20. Laidler K. J.: Can. J. Chem. 37, 138 (1959).
21. Stein G., Treinin A.: Trans. Faraday Soc. 55, 1091 (1959).
22. Marcus R. J., Zwolinski B. J., Eyring H.: J. Phys. Chem. 58, 431 (1954).
23. Weiss J.: Proc. Roy. Soc. A222, 128 (1954).
24. Libby W. F.: J. Phys. Chem. 56, 863 (1952).
25. Hudis J., Dodson R. W.: J. Am. Chem. Soc. 78, 911 (1956).
26. Sullivan J. C., Cohen D., Hindman J. C.: J. Am. Chem. Soc. 79, 3672 (1957).

Zusammenfassung

V. G. Levič und R. L. Dogonadze: *Adiabatische Theorie der Elektronenvorgänge in Lösungen.* Die Autoren studierten den Elektronenübergang zwischen zwei Ionen unter Einfluß von polarisierbarem Medium. Die Aufgabe wird analogisch formuliert, wie es in der Theorie der festen Phase gewöhnlich ist. Die Wahrscheinlichkeit des Elektronenübergangs wird numerisch berechnet, sowie die Geschwindigkeitskonstante der Ladungsübertragung zwischen den Ionen in Lösung. Auch die Lichtabsorption durch Anionen wird berücksichtigt. Die Ergebnisse der Berechnungen werden mit den experimentell gefundenen Werten der Aktivierungsenergie verglichen.